



<p>(51) 国際特許分類6 D06M 11/46</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/53132</p> <p>(43) 国際公開日 1998年11月26日(26.11.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02188</p> <p>(22) 国際出願日 1998年5月18日(18.05.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/133923 1997年5月23日(23.05.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 京絨(KYORASHA CO., LTD.)(JP/JP) 〒604-8156 京都府京都市中京区室町通錦小路上 山伏山町539番地 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 森 竹典(MORI, Takefumi)(JP/JP) 〒493-0004 愛知県葉栗郡木曽川町大字玉ノ井字辻西77 森敏株式会社内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田ブラザビル401号室 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: NATURAL FIBERS CONTAINING TITANIUM OXIDE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 酸化チタン含有天然繊維およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract Natural fibers whose surfaces have been plated with titanium oxide. Scoured wool is immersed in a solution of acetic anhydride (10 wt.%) in DMF (90 wt.%). The solution containing the wool is heated to 50 °C and kept at this temperature for 30 minutes to make the wool anionic. This wool is washed with water and then immersed in a 2.0 % owf aqueous solution of at least either of a titanium alkoxide and titanium fluoride at ordinary temperature for 30 minutes. Subsequently, a 0.5/1/1 (by weight) mixture of boric acid, citric acid, and D,L-malic acid is added to the aqueous solution in an amount of 0.5 % owf. The wool is thus treated at 50 °C for 30 min and then washed with water. Thus, natural fibers whose surfaces have been plated with titanium oxide can be obtained.</p>		

(57)要約

繊維表面が酸化チタンでメッキされた天然繊維である。DMF（90重量％）に無水酢酸（10重量％）を溶解した溶液に、前精練した羊毛を浸漬し、50℃まで昇温し、この温度を30分間保持してアニオン化処理を行い、その後、羊毛を水洗する。他方、チタンアルコキシドおよびフッ化チタンの少なくとも一方のチタン化合物を2.0%owfの割合で水に溶解する。この水溶液にアニオン処理をした羊毛を浸漬し、常温で30分間処理する。ついで、ホウ酸：クエン酸：D，L－リンゴ酸＝0.5：1：1の重量割合で混合したものを、前記水溶液に0.5%owfの割合で添加し、50℃で30分間処理し、その後、水洗することにより、繊維表面が酸化チタンでメッキされた天然繊維を得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BEE	ベルギー	GN	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	HR	クロアチア	ML	マリ	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	IU	ハンガリー	MN	モンゴル	US	米国
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	VN	ヴェトナム
CCF	中央アフリカ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	YU	ユーゴスラビア
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ		
CI	コートジボアール			NO	ノルウェー		
CJ	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CCU	キニバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KR	朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SG	シンガポール		
ES	スペイン			SI	スロヴェニア		

明 細 書

酸化チタン含有天然繊維およびその製造方法

技術分野

本発明は、酸化チタンの光触媒作用により、防臭、防汚および抗菌等の諸機能を有する酸化チタン含有天然繊維およびその製造方法に関する。

背景技術

酸化チタンは、光触媒作用を有し、これにより有機物を分解することが、従来から知られている。この光触媒作用による有機物分解のメカニズムは、つぎのとおりである。すなわち、酸化チタンに可視光や紫外線等の光照射すると電荷分解を起こし、電子と酸化力の強い正孔を生成する。この正孔は、空気中の水蒸気や酸素と反応してOHラジカルや、 O_2^- 等の反応活性種を発生し、これら反応活性種がその周辺にある有機物を瞬時に分解する。現在、酸化チタンは、その光触媒作用を利用し、防臭、防汚、抗菌等の環境浄化に使用されている。

しかしながら、酸化チタンを繊維の分野に適用する場合、以下のような問題がある。まず、酸化チタンは、粉末で供給されるため、合成繊維などには練り込みにより内部添加できるが、羊毛や綿などの天然繊維では、有効な接着方法がなく、酸化チタンを担持させることが困難であった。また、なんらかの手段により天然繊維に酸化チタンを担持させても、その強力な光触媒作用により、天然繊維の前記担持部分が劣化してしまい、すぐに剥離するという問題がある。そして、前述のように、酸化チタンは光の中にある程度の紫外線がないと活性化しないため、屋内で

はその効果が少ないという問題もある。さらに、酸化チタンを、蛋白質を主要構成成分とする動物性繊維に付着させると、チタンイオンの影響で黄変するという問題もある。

そこで、本発明の目的は、脱落および黄変がない酸化チタンの天然繊維への効果的な担持手段を開発することにより、酸化チタンの光触媒作用による防臭、防汚および抗菌等の諸機能が充分に発揮される酸化チタン含有天然繊維およびその製造方法を提供することである。

発明の開示

前記目的を達成するために、本発明の酸化チタン含有天然繊維は、繊維表面が酸化チタンでメッキされている。

このように、天然繊維の表面が酸化チタンでメッキされていれば、天然繊維自身が酸化チタンの光触媒作用により劣化したり黄変することがなく、またメッキによる結合は強力であるため酸化チタンが脱落することがない。そして、天然繊維の表面に酸化チタンが結合しているため酸化チタンの光触媒作用が充分発揮され、これにより、天然繊維が優れた防臭、防汚および抗菌等の諸機能を備えるようになる。

なお、本発明の天然繊維において、酸化チタンを担持する天然繊維自身が劣化等しないのは、つぎの理由によるものと推察される。すなわち、酸化チタンは、これと接触する酸素等に作用して活性酸素等を発生させるが、本発明の天然繊維では、酸化チタンがメッキされているため、天然繊維と酸化チタンが極めて密接に結合している状態となり、両者の間に酸素等が侵入することがなく、この結果、前記両者の間で活性酸素等の反応性活性種が発生しないためと考えられる。

本発明の天然繊維は、酸化チタンでメッキされているが、その表面の全てが酸化チタンで被覆されていてもよいし、部分的に被覆されていて

もよい。好ましくは、酸化チタンが、面積基準で、天然繊維の表面に、
1～10%の割合（特に好ましくは2～5%の割合）で、均一に付着し
ていることである。

5 本発明において、メッキは特に制限しないが、好ましくは化学メッキ
である。

本発明の酸化チタン含有天然繊維において、天然繊維が蛋白質を含有
しており、この繊維が、アニオン化処理されていることが好ましい。タ
ンパク質を含有する天然繊維の黄変をさらに防止できるからである。

10 天然繊維としては、羊毛、絹および綿からなる群から選択された少な
くとも一つの繊維であることが好ましく、特に好ましくは、蛋白質を主
要構成成分とする羊毛および絹等の動物性繊維である。

本発明の酸化チタン含有天然繊維は、酸化チタンのメッキ中に貴金属
を含有していることが好ましい。貴金属を含有することにより、酸化チ
タンの光触媒作用がさらに促進される等の効果が得られる。

15 なお、本発明において、天然繊維中の酸化チタンおよび貴金属は、イ
オンであってもよいしイオンでなくてもよい。

本発明の酸化チタン含有天然繊維は、酸化チタンのメッキ中に金を含
有し、光がない条件であっても、有機物の酸化分解機能を有することが
好ましい。

20 つぎに、本発明の酸化チタン含有天然繊維の製造方法は、天然繊維の
表面に酸化チタンをメッキするという製造方法である。

前述と同様の理由から、天然繊維は、アニオン化処理を行った後、酸
化チタンのメッキ処理をすることが好ましい。

25 前記天然繊維のアニオン化処理は、スルファミン酸、無水酢酸、無水
コハク酸およびシトラコン酸からなる群から選択された少なくとも一つ
の酸を用いたアニオン化処理であることが好ましい。

本発明の酸化チタン含有天然繊維の製造方法において、前記酸化チタンのメッキ方法は、チタンアルコキシドおよびフッ化チタンの少なくとも一方のチタン化合物を水性溶媒に添加してチタンイオン含有溶液を調製し、この溶液にアニオン化処理した天然繊維を浸漬し、さらにこの溶液にホウ酸、クエン酸およびD, L-リンゴ酸の混合液を添加することにより、前記チタンイオンを酸化チタンイオンに変化させ、生じた酸化チタンイオンを前記天然繊維表面に析出させてメッキすることが好ましい。

前記と同様の理由により、本発明の酸化チタン含有天然繊維の製造方法において、天然繊維が蛋白質を構成成分として含有しており、この蛋白質分子中のペプチド結合部分をアニオン化処理することが好ましい。また、前記と同様の理由から、天然繊維は、羊毛、絹および綿からなる群から選択された少なくとも一つの繊維であることが好ましく、特に好ましくは羊毛および絹等の動物性繊維である。

本発明の酸化チタン含有天然繊維の製造方法において、前記と同様の理由により、酸化チタンに加え、貴金属もメッキすることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化チタン含有天然繊維は、例えば、つぎのようにして製造される。なお、以下において、「% o w f」とあるのは、天然繊維の加工重量に対する重量%を表す。例えば、3 k gの羊毛を加工する場合の添加剤5 % o w fとは、添加剤1 5 0 gを表す。

まず、天然繊維の表面をアニオン化処理する。アニオン化手法は、例えば、羊毛のスルファミン化処理に関する文献（例えば、「Chemical Treatment Designed to modify the affinity of wool for Dyes」、JSD C Vol.100 July/August 1984）に記載の方法があげられるが、そのうち

のどれを用いてもよい。例えば、羊毛の場合、よく前精練した羊毛を、ジメチルホルムアミド（DMF）に無水酢酸を溶解した溶液に浸漬する。これにより、羊毛を構成する蛋白質のペプチド結合部分がアニオン化される。なお、前記DMFと無水酢酸の割合は、両者の合計量に対し、
5 通常、DMF 70～99重量%、無水酢酸30～1重量%であり、好ましくは、DMF約90重量%、無水酢酸約10重量%である。また、この処理の条件は、通常、温度20～60℃、時間30～60分であり、好ましくは温度約50℃で時間約30分間である。なお、前記無水酢酸
10 の他、スルファミン酸、無水コハク酸、シトラコン酸などを用いても、天然繊維をアニオン化処理することができる。そして、これらの酸の溶媒としては、前記DMFの他に、例えば、水、アルコールがあげられる。
。

つぎに、溶液中にチタンイオンを発生させる。これは、チタンアルコキシドおよびフッ化チタンの少なくとも一方のチタン化合物を、水に溶
15 解させることにより実施できる。前記チタンアルコキシドとしては、例えば、チタンメトキシド、チタンエトキシドなどが使用できる。また、前記フッ化チタンとしては、 TiF_3 、 TiF_4 などがあげられる。前記チタン化合物の水への溶解割合は、通常、0.5～5%owf、好ましくは約2.0%owfである。なお、この割合を変化させることによ
20 り、天然繊維表面に導入される酸化チタンの割合を調整することができる。

つぎに、チタンイオンが発生した溶液中にアニオン化処理をした天然繊維を浸漬する。なお、この場合、充分にアニオン化処理を行っておかないと羊毛の黄変が発生する。また、この浸漬に先立ち、天然繊維を充
25 分に水洗しておくことが好ましい。

つぎに、前記溶液に、ホウ酸、クエン酸、D，L－リンゴ酸の混合物

を添加する。この過程により、酸化チタンイオンが発生し、これが化学メッキ（無電解メッキ）と同様の原理で天然繊維表面に析出し付着結合する。

例えば、チタン化合物としてフッ化チタンを用いた場合、液中のフッ化チタンのフッ素イオンがホウ酸と結合し、また溶液中のチタンと酸素原子が結合して、酸化チタンイオンが生じる。余分に発生した酸化チタンイオンは、羊毛のアミノ基がアニオンブロックしてあるため、随時、クエン酸、D，L－リンゴ酸の分解生成物と結合し、溶液中に析出したり塩となって反応性がなくなる。さらに、生成した酸化チタンイオンは、化学メッキ（無電解メッキ）と同じ原理で繊維表面に析出し、付着結合する。

前記混合物の重量割合は、通常、ホウ酸：クエン酸：D，L－リンゴ酸＝0.1～10：1～100：1～100であり、好ましくは、約0.5：約1：約1である。また、この混合物の添加割合は、通常0.1～2%owfであり、好ましくは約0.5%owfである。そして、この処理の条件は、通常、温度20～60℃、時間30～60分間であり、好ましくは、約50℃で約30分間である。

このようにして天然繊維表面を酸化チタンでメッキすると、天然繊維が破壊されるまで、酸化チタンが剥離することがない。また、光触媒反応も、天然繊維と酸化チタンの結合部では発生せず、天然繊維表面から露出した酸化チタンと空気等の界面で発生するため、酸化チタンの光触媒作用による接着の強度低下もおこらない。

なお、本発明において、メッキされる酸化チタンは、通常、二酸化チタンであるが、この他、一酸化チタン、三酸化二チタンでもよい。また、二酸化チタンにおいては、光触媒機能が優れるアナターズ型が好ましい。

このようにして酸化チタン含有天然繊維が製造される。なお、本発明の酸化チタン含有天然繊維の繊維表面に導入される酸化チタンの割合は、前述のように、表面積基準で、通常、1～10%であり、好ましくは2～5%であり、均一に分散して付着していることが好ましい。また、
5 本発明の酸化チタン含有天然繊維は、水洗後、オイリング等の特殊加工処理を施してもよい。

前述のように、本発明において、酸化チタンに加え貴金属もメッキすることが好ましい。以下に、酸化チタンと貴金属の組み合わせについて説明する。

(酸化チタンと金)

金を天然繊維に結合させると、酸化チタンの光触媒作用により発生した活性酸素と有機物との反応を向上させることができる。例えば、酸化チタン1：金0.001の重量割合で繊維表面に両者を結合させると、
15 たばこのヤニなどの有機物汚れの分解を促進することができる。酸化チタンにより発生する活性酸素等は、その反応に選択性はないが、金を導入することにより、部分イオン化している煙草の煙に含まれている有害物質に選択的に活性酸素等を反応させることができる。なお、天然繊維表面における両者の重量割合は、通常、酸化チタン：金＝100～10
20 000：1であり、好ましくは、1000～2000：1である。

(酸化チタンと銀)

理論的には、酸化チタンは、光がないとその光触媒作用を発現しない。他方、銀は、光のない条件下でも抗菌、消臭作用を示すことが知られており、また毒性もほとんどないため、従来から抗菌剤および消臭剤の
25 原料として使用されている。したがって、酸化チタンに加え、銀を天然

繊維に結合させることにより、光の有無を問わず、抗菌性および消臭性が発現される。さらに、銀の活性により、空気中の水分と酸素を利用して、オゾンをつくりだすことができ、これにより、酸化チタンの光触媒反応をより促進することができる。なお、天然繊維表面における両者の重量割合は、通常、酸化チタン：銀＝１０～１００：１であり、好ましくは、５０～６０：１である。

（酸化チタンとジルコニウム）

ジルコニウムイオンは、８配位を持つ活性の高いイオンである。これを酸化チタンとともに天然繊維に導入すれば、酸化チタンの光触媒反応を促進することができる。なお、天然繊維表面における両者の重量割合は、通常、酸化チタン：ジルコニウム＝１０～２０：１であり、好ましくは、１０：１である。

以上の組み合わせの他に、酸化チタンとシリカと銀との組み合わせ等がある。これら酸化チタンと貴金属との組み合わせの全てに共通することは、貴金属が酸化チタンの光触媒作用を促進したり、安定化させたりすることである。

この貴金属の天然繊維への導入は、酸化チタンのメッキに準じて行うことができる。例えば、それぞれの貴金属の化合物を、チタン化合物と共に水に溶解させて貴金属イオンおよびチタンイオンを発生させる。前記貴金属の化合物としては、例えば、塩化金酸、硝酸銀、酢酸ジルコニウム等があげられる。また、貴金属の化合物の溶解割合は、前述の天然繊維表面における割合となるような割合に調整する。そして、前述と同様にこの溶液にアニオン化処理した天然繊維を浸漬し、クエン酸等の前記混合物を添加することにより、酸化チタンおよび貴金属を天然繊維表

面に析出させメッキすることができる。

つぎに、実施例について説明する。

5 (実施例 1)

羊毛に対し、以下に示す手順により、酸化チタンを導入し、酸化チタン含有羊毛を製造した。

まず、羊毛をよく前精練した。この前精練はつぎのようにして行った。まず、界面活性剤（第一工業製薬社製、ノイゲン E A 1 2 0 : ノイゲン E A 8 0 = 9 0 : 1 0、重量比）を水に 5 g / リットルの割合で溶解
10 した。そして、この溶液 2 0 重量部にウール 1 重量部を浸漬し、9 0 °C で 3 分間の処理を行った。その後、前記ウールを 4 0 °C の条件で 2 回水洗を行うことにより前精練を終了した。つぎに、DMF（9 0 重量％）に無水酢酸（1 0 重量％）を溶解した溶液（アニオン化液）に、前精練
15 した羊毛を浸漬し、5 0 °C まで昇温し、この温度を 3 0 分間保持してアニオン化処理をおこなった。その後、アニオン化処理した羊毛を水洗した。他方、チタンアルコキシド（種類：チタンエトキシド）を 2 . 0 % o w f の割合で水に溶解した。この水溶液にアニオン化処理した羊毛を浸漬し、常温で 3 0 分間処理した。ついで、ホウ酸：クエン酸：D，L
20 ーリンゴ酸 = 0 . 5 : 1 : 1 の重量割合で混合したものを、前記水溶液に 0 . 5 % o w f で添加し、5 0 °C で 3 0 分間処理した。その後、水洗し、目的とする酸化チタン含有羊毛を得た。

このようにして得られた、実施例 1 の酸化チタン含有羊毛について、下記の方法により、抗菌性、消臭性、防汚性、酸化チタンの脱落および
25 羊毛の黄変を調べた。その結果を下記の表 1、表 2、表 3、表 4、表 5 にそれぞれ示す。なお、同表において、処理羊毛は、実施例 1 の羊毛を

示し、未処理羊毛は、本実施例の処理を行わなかった羊毛を示す。

(抗菌性)

繊維製品加工衛生協議会の定めたシェークフラスコ法により調べた。

5 使用した試験菌株は、クレブシエラ (*Klebsiella pneumoniae* IFO 13277) と黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* FAD 209P) の2種類である。その結果を下記の表1に示す。なお、下記の表中の数値は、3つの試料についての生菌数 (個/ml) の平均値である。

10 (表1)

<抗菌性>

1. クレブシエラ

	試料名	調製直後	1 時間	滅菌率(%)
15	未処理羊毛	1.72×10^4	1.61×10^4	6.4
	処理羊毛	1.72×10^4	1.83×10^2	89.4

2. 黄色ブドウ球菌

	試料名	調製直後	1 時間	滅菌率(%)
20	未処理羊毛	1.22×10^4	1.24×10^4	-1.6
	処理羊毛	1.22×10^4	500	95.9

(消臭性)

25 テドラーパック法により調べた。すなわち、テドラーパック (容量3000ml) に既知濃度のアンモニア、硫化水素、酢酸を封入し、これ

に試料を入れ、封入初期、5分、30分、60分経過後のそれぞれのガス濃度の変化をガステック検知管で測定した。この操作を、光照射下、暗黒下で行い、消臭性を比較した。その結果を下記の表2に示す。

(表2)

5 <消臭性>

1. 光照射下 (30W蛍光灯10cm下)

		初 期	5分後	30分後	60分後
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
10	アンモニア 未処理羊毛	300	280	240	200
	処理羊毛	300	250	120	30
	硫化水素 未処理羊毛	30	30	29	29
	処理羊毛	30	25	10	5
	酢酸 未処理羊毛	100	70	55	40
	処理羊毛	100	70	40	10

15

2. 暗黒下 (光が無い条件)

		初 期	5分後	30分後	60分後
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
20	アンモニア 未処理羊毛	300	280	240	200
	処理羊毛	300	270	240	200
	硫化水素 未処理羊毛	30	30	29	29
	処理羊毛	30	30	29	29
	酢 酸 未処理羊毛	100	70	55	40
	処理羊毛	100	70	50	40

25

(防汚性)

インスタントコーヒー（登録商標：ネスカフェゴールドブレンド、ネスレ社製）1 g と濃口醤油 1 g とを水 1 0 0 m l に添加し、人工汚染液を調製した。この人工汚染液に試料を浸漬した後乾燥させ（P a d - D r y）、汚染試料を準備した。他方、酸化チタン処理しなかった試料を準備し、これを前記汚染液に浸漬した後乾燥し、この汚染試料を対照とした。これらの試料を、3 0 w 蛍光灯の 1 0 センチ下配置し、2 0 時間光暴露した。そして、試料の初期の着色と 2 0 時間光暴露後の着色を、色彩色差計にて測定した。その結果を下記の表 3 に示す。

(表 3)

<防汚性>

光照射（30W 蛍光灯 10cm 下） 20 時間暴露後

	初期着色	20 時間後着色
15 未処理羊毛（対照）	1 0 0	8 5
処理羊毛	1 0 0	5 2

(酸化チタンの脱落)

J I S L 0 8 6 0 (ドライクリーニングに対する耐久性試験) に準じて行った。すなわち、酸化チタン処理羊毛 5 0 g を準備し、ドライクリーニング前、ドライクリーニング 1 0 回および 2 0 回後の前記酸化チタン処理羊毛中の酸化チタン量を測定した。酸化チタン量の測定は、前記各酸化チタン処理羊毛を、電気炉で 1 0 0 0 ℃ の条件で燃焼させ、その残渣 (酸化チタン) の重量を測定することによって行った。そして、ドライクリーニング前の酸化チタン量に対するドライクリーニング後の酸化チタンの割合 (%) で酸化チタンの脱落度を評価した。その結果を下記の表 4 に示す。なお、同表において、酸化チタン付着量は、酸化チタン処理羊毛 5 0 g 全体に対する割合 (%) で示している。

(表 4)

(酸化チタンの脱落度)

	酸化チタン付着量 (%)	脱落度 (%)
初 期	0. 3 4	—
ドライクリーニング 1 0 回	0. 3 3	2. 9
ドライクリーニング 2 0 回	0. 3 2	5. 9

(羊毛の黄変度)

未処理羊毛を基準として、羊毛の黄変度 (Δb) を色差計で測定した。また、実施例 1 - b として、羊毛タンパク質の還元電位を利用した析出により酸化チタン処理 (アニオン化処理なし) 羊毛の黄変度も調べた

。これらの黄変度の測定結果を下記の表 5 に示す。

(表 5)

	実施例 1	実施例 1 - b
5 黄変度 (Δb)	0. 1 8	6. 3

これらの評価の結果から明らかなように、酸化チタンを導入した羊毛は、抗菌性、消臭性、防汚性を有し、また酸化チタンの脱落もなく、さらに黄変も抑制された。なお、アニオン化処理をしなかった羊毛の黄変は、許容できる範囲であるが、アニオン化処理した羊毛では、黄変が極めて低かった。

(実施例 2)

チタンアルコキシドに代えてフッ化チタン (TiF_4) を用いた他は、実施例 1 と同様の操作を行い、酸化チタン含有羊毛を製造した。

この実施例 2 の酸化チタン含有羊毛について、前記の方法により、抗菌性、消臭性、防汚性、酸化チタンの脱落および羊毛の黄変を調べた。その結果、実施例 1 とほぼ同等かそれ以上の好結果が得られた。

(実施例 3)

酸化チタンと金を用い、つぎに示す方法により羊毛を処理した。まず、チタンアルコキシドを用い、前述と同様にして、溶液中にチタンイオンを発生させた。また、この溶液に、塩化金酸（前記酸化チタンに対し 0. 0 0 1 の重量割合）を添加してチタンイオンとともに、金イオンも発生させた。そして、実施例 1 と同様にして、前記溶液に、ほう酸 (a)、クエン酸 (b)、D, L-リンゴ酸 (c) の混合物（重量混合比、

a : b : c = 0.5 : 1 : 1) を添加すると、溶液中に酸化チタンイオンが生成した。そして、生成した酸化チタンイオンと金イオンは、化学メッキ（無電解メッキ）と同じ原理で羊毛の繊維表面に析出し、これに強力に結合した。この際、前記金イオンは、酸化チタンイオンの分子間に吸収（ドーピング）されたと推定した。このようにして結合した酸化チタンおよび金は、繊維が破壊されるまで剥離することがなかった。また、光触媒反応も、酸化チタンと金の結合部では発生せず、析出した酸化チタンおよび金と空気等との界面で発生するため、接着の強度低下も起こらなかった。これらのことは、後述するこの実施例の評価からも明らかである。

そして、このようにして得られた酸化チタンおよび金で処理した羊毛について、前記の方法により、抗菌性、消臭性、防汚性および酸化チタンの脱落を調べた。その結果を下記の表 6、表 7、表 8、表 9 にそれぞれ示す。同表において、処理羊毛とは実施例 3 の羊毛を示し、未処理羊毛は、本実施例の処理を行っていない羊毛である。

なお、前記酸化チタンの脱落の試験は、J I S L 0 2 1 7 1 0 3 法に準拠した家庭用電気洗濯機を用いた方法により行った。この他は、前述の方法と同様である。

(表 6)

< 抗菌性 >

5 1. クレブシエラ

試料名	調製直後	1 時間	滅菌率(%)
未処理羊毛	1.90×10^4	1.97×10^4	-6.4
処理羊毛	1.90×10^4	50	99.7

10 2. 黄色ブドウ球菌

試料名	調製直後	1 時間	滅菌率(%)
未処理羊毛	1.64×10^4	1.75×10^4	-6.7
処理羊毛	1.64×10^4	20	99.9

15

20

25

(表 7)

< 消臭性 >

1. 光照射下 (30W 蛍光灯10cm下)

5		初 期	5分後	30分後	60分後
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
	(アンモニア)				
	未処理羊毛	300	280	240	200
	処理羊毛	300	150	20	0
	(硫化水素)				
10	未処理羊毛	30	30	29	29
	処理羊毛	30	20	10	5
	(酢酸)				
	未処理羊毛	100	70	55	40
	処理羊毛	100	20	10	0
15	2. 暗黒下				

		初 期	5分後	30分後	60分後
		(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
	(アンモニア)				
	未処理羊毛	300	280	240	200
20	処理羊毛	300	170	40	0
	(硫化水素)				
	未処理羊毛	30	30	29	29
	処理羊毛	30	20	9	0
	(酢酸)				
25	未処理羊毛	100	70	55	40
	処理羊毛	100	20	0	0

(表 8)

< 防汚性 >

光照射 (30W 蛍光灯 10cm 下) 20 時間暴露後

	初期着色	20 時間後着色
未処理羊毛	1 0 0	8 5
処理羊毛	1 0 0	2 2

(表 9)

(酸化チタンの脱落度)

	酸化チタン付着量 (%)	脱落度 (%)
初 期	0 . 5 2	—
洗濯 1 0 回	0 . 5 1	1 . 9
洗濯 2 0 回	0 . 4 8	7 . 7

前記評価の結果、酸化チタンとともに金を導入した羊毛は、抗菌性、消臭性、防汚性がさらに優れるようになり、また酸化チタンおよび金の脱落もなかった。なお、おどろくべきことに、消臭性の評価において暗黒下（光無しの条件）で試験を行ったところ、酸化チタンと金で処理した場合は、アンモニア等の有機ガスが分解されたことが確認できた。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の酸化チタン含有天然繊維は、繊維表面に酸化チタンをメッキすることにより、脱落のおそれなく酸化チタンを担持させたものである。このため、本発明の酸化チタン含有天然繊維は、酸化チタンの優れた光触媒作用により、抗菌、消臭および防汚の諸機能を備えるものである。また、前記光触媒作用は酸化チタンが紫外線を吸収することにより発現するため、本発明の酸化チタン含有天然繊維は紫外線阻止効果（いわゆるUVカット効果）も有する。また、酸化チタンは隠蔽効果も有するため、この導入割合を調整することにより、本発明の酸化チタン含有天然繊維では、その天然繊維の下地色等を隠蔽することができ、また白色顔料として優れるチタンホワイトを用いれば、鮮やかな純白の天然繊維とすることができる。さらに、酸化チタンに加え貴金属を導入すれば、酸化チタンの光触媒機能をさらに促進させることができ、また貴金属が有する諸機能を天然繊維に付与できる。

請求の範囲

1. 繊維表面が酸化チタンでメッキされている酸化チタン含有天然繊維。

5 2. 天然繊維が蛋白質を含有しており、この繊維がアニオン化処理されている請求項1記載の酸化チタン含有天然繊維。

3. 天然繊維が、羊毛、絹および綿からなる群から選択された少なくとも一つの繊維である請求項2記載の酸化チタン含有天然繊維。

10 4. 酸化チタンのメッキ中に貴金属を含有する請求項1記載の酸化チタン含有天然繊維。

5. 酸化チタンのメッキ中に金を含有し、光がない条件であっても有機物の酸化分解機能を有する請求項4記載の酸化チタン含有天然繊維。

6. 天然繊維表面に酸化チタンをメッキする酸化チタン含有天然繊維の製造方法。

15 7. 天然繊維をアニオン化処理した後、酸化チタンをメッキする酸化チタン含有天然繊維の製造方法。

8. 天然繊維のアニオン化処理が、スルファミン酸、無水酢酸、無水コハク酸およびシトラコン酸からなる群から選択された少なくとも一つの酸を用いたアニオン化処理である請求項7記載の酸化チタン含有天然繊維の製造方法。

20 9. 酸化チタンのメッキ方法が、チタンアルコキシドおよびフッ化チタンの少なくとも一方のチタン化合物を水性溶媒に添加してチタンイオン含有液を調製し、この液にアニオン化処理した天然繊維を浸漬し、さらにこの溶液にホウ酸、クエン酸およびD, L-リンゴ酸の混合液を添加することにより、前記チタンイオンを酸化チタンイオンに変化させ、
25 生じた酸化チタンイオンを前記天然繊維表面に析出させてメッキする請

求項 7 記載の酸化チタン含有天然繊維の製造方法。

1 0 天然繊維が蛋白質を含有しており、この蛋白質分子中のペプチド結合部分をアニオン処理する請求項 7 記載の酸化チタン含有天然繊維の製造方法。

5 1 1 天然繊維が、羊毛、絹および綿からなる群から選択された少なくとも一つの繊維である請求項 1 0 記載の酸化チタン含有天然繊維の製造方法。

1 2. 酸化チタンに加え、貴金属もメッキする請求項 6 記載の酸化チタン含有天然繊維の製造方法。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ D06M11/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ D06M11/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1997	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 60-65179, A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 April, 1985 (13. 04. 85) (Family: none)	1 2-7, 12 8-11
Y A	JP, 63-86205, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 16 April, 1988 (16. 04. 88) (Family: none)	2-7, 12 8-11
Y A	JP, 6-240570, A (Satosen Co., Ltd.), 30 August, 1994 (30. 08. 94) (Family: none)	2-7, 12 8-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 August, 1998 (11. 08. 98)

Date of mailing of the international search report
8 September, 1998 (08. 09. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ D 0 6 M 1 1 / 4 6

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ D 0 6 M 1 1 / 4 6

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1997年
日本国公開実用新案公報	1971-1996年
日本国登録実用新案公報	1994-1997年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 60-65179, A (凸版印刷株式会社), 13. 4月. 1985 (13. 04. 85) (ファミリーなし)	1 2-7, 12 8-11
Y A	J P, 63-86205, A (大塚化学株式会社), 16. 4月. 1988 (16. 04. 88) (ファミリーなし)	2-7, 12 8-11
Y A	J P, 6-240570, A (株式会社サトーセン), 30. 8 月. 1994 (30. 08. 94) (ファミリーなし)	2-7, 12 8-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 98

国際調査報告の発送日

08.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松 縄 正 登

3 B

7 6 3 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3319